



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.11.76 (P. 193681)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 22.05.78

Opis patentowy opublikowano: 5.10.1982

Int. Cl.² C11D 1/62
C07C 85/04

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jarogniew Broniarz, Jan Szymanowski, Juliusz Pernak, Maciej Pujanek, Sławój Kucharski

Uprawniony z patentu: Politechnika Poznańska, Poznań (Polska)

**Środek dezynfekcyjno-myjący i sposób
wytworzenia nowych syntetycznych detergentów**

1

Przedmiotem wynalazku jest środek dezynfekcyjno-myjący zawierający czwartorzędową sól amoniową.

Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania nowych syntetycznych detergentów stanowiących czwartorzędowe sole amoniowe.

Udział środków kationowych w produkcji światowej związków powierzchniowo czynnych wynosi około 10%. Obecnie największe zastosowanie w grupie środków kationowych znajdują czwartorzędowe sole amoniowe. Wykazują one dobrą rozpuszczalność w wodzie i skłonności do adsorpcji na granicy faz.

Czwartorzędowe sole amoniowe znajdują wielostronne zastosowanie jak zmiękczacze, antystatki, skuteczne środki bakteriobójcze i grzybobójcze w preparatach dezynfekcyjnych i dezynfekcyjno-myjących, a także jako środki konserwujące.

Jak wiadomo, bakterie uodporniają się, jednak po pewnym czasie na działanie poszczególnych czwartorzędowych soli amoniowych. Stąd istnieje konieczność wprowadzania do dezynfekcji coraz to nowych związków. Ostatnio znaczne ilości soli amoniowych używa się we flotacji rud siarkowych, tlenowych i fosforanowych, a także w kosmetyce przy produkcji szamponów, preparatów do pielęgnacji włosów, kremów itp. Są stosowane również jako zwilżacze skał, a ponadto w procesach prania, farbowania włókien, garbowania skór oraz w przemyśle naftowym.

2

Obszerne informacje na temat znanych soli amoniowych zawarte są w książce M. Stache pt. „Tensid Taschenbuch”, Hanser-Verlag, München, Wien 1979. Kationowe związki powierzchniowo-czynne, a zwłaszcza sole amoniowe omówione zostały także w dziele E. Jungermann'a pt. „Cationic surfactants”, New York 1970.

W literaturze opisane są jedynie nieliczne sole amoniowe zawierające dwuwartościową siarkę. Na przykład ze szwajcarskiego opisu patentowego nr 211245 znany jest chlorek pirydyniowy, zawierający siarkę w grupie dodecyloiloowej. Ponadto znane są chlorki alkilotiometylopirydyniowe z krótkimi łańcuchami alkilowymi (H. Böhm, K. Dietz, R. Frank, Arch. Phar. 1954, 287 524), jak również chlorki alkilotiometylopirydyniowe z długimi łańcuchami alkilowymi (polskie zgłoszenie nr P 190158). Znane są wreszcie chlorki alkilometyloamoniowe alifatyczne lub aromatyczne (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2 086 585).

Najbardziej powszechnym procesem otrzymywania znanych czwartorzędowych soli amoniowych lub pirydyniowych jest metoda polegająca na zadaniu aminy trzeciorzędowej halogenkami lub siarczanami alkilowymi. Reakcje te prowadzi się w autoklawie w temperaturze 150—180°C lub w obecności wody w temperaturze poniżej 100°C przez kilka godzin.

Zadaniem wynalazku jest dostarczenie nowego środka dezynfekującego, który może zastąpić środ-

ki znane w przypadku uodpornienia się na nie drobnoustrojów.

Zadanie to zostało rozwiązane w ten sposób, że środek dezynfekcyjno-myjący składający się z czwartorzędowych soli amoniowych, jako substancji czynnej, stałego lub ciekłego nośnika i ewentualnie znanych substancji powierzchniowo-czynnych lub dezynfekcyjnych zawiera według wynalazku jako substancję czynną syntetyczny detergent stanowiący nową czwartorzędową sól amoniową o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową prostolaniczną lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą, zawierającą od 1—24 atomów węgla, R₁ — oznacza grupę alkilową prostolaniczną lub rozgałęzioną, zawierającą od 1—24 atomów węgla, przy czym R i R₁ są jednakowe lub różne, litera a oraz b — oznaczają liczbę całkowitą od 1—20, a X — oznacza atom chlorowca.

Stosowane w środku według wynalazku w charakterze substancji czynnej nowe czwartorzędowe sole amoniowe o ogólnym wzorze 1 są stabilne w czasie składowania, odporne na twardą wodę, nie palą tkanin i są bezwonne. Wykazują szerokie spektrum działania przeciwko drobnoustrojom i to zarówno bakteriom Gram-ujemnym i Gram-dodatnim oraz grzybom, ponadto są dobrymi związkami powierzchniowo czynnymi.

Środek według wynalazku przeznaczony jest do stosowania w szczególności tam, gdzie bakterie uodporniły się już na działanie znanych soli amoniowych.

Mogą być one użyte do środków dezynfekcyjnych bądź to w przemyśle żywnościowym i paszowym, bądź też do celów higienicznych we wszystkich tych przypadkach gdzie konieczne jest utrzymanie prawie sterylnych warunków w aparatach, pomieszczeniach, lub też wreszcie tam, gdzie chodzi o profilaktyczne działanie przeciw zakażeniu bakteriami, grzybami i innymi drobnoustrojami. Można jest stosować np. w roztworach wodnych do dezynfekcji narzędzi chirurgicznych, aparatury w mleczarniach, wytwórniach sera, browarach, składnicach owoców, chłodniach, w piwnicach win, w fabrykach konserw, do dezynfekcji zabudowań produkcyjnych i składowych, przy dezynfekcji rąk, w profilaktyce przeciw próchnicy zębów przez hamowanie wzrostu bakterii kwasu mlekowego w jamie ustnej, a tym samym hamowanie procesu tworzenia się kwasów ze skrobi lub z produktów zawierających cukier. Mogą być one również używane dla zapewnienia jakości leków w procesie ich produkcji. Dalsze możliwości zastosowania istnieją w kosmetyce w charakterze desinficjacji np. w płynach po goleniu i dezodorantach.

Syntetyczne detergenty stanowiące nowe czwartorzędowe sole amoniowe o ogólnym wzorze 1 można według wynalazku otrzymać, jeżeli podda się reakcji czwartorzędowania polioksyetylenowaną alkiloaminę o ogólnym wzorze 3, w którym R oznacza grupę alkilową prostolaniczną lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą, zawierającą od 1—24 atomów węgla, a litery a oraz b — liczbę całkowitą od 1—20, z tioeterem chlorowcomety-

lowoalkilowym o ogólnym wzorze 2, w którym R₂ oznacza grupę alkilową prostolaniczną lub rozgałęzioną zawierającą od 1—24 atomów węgla, a X — oznacza atom chlorowca. Reakcję tę prowadzi się przy stosunku molowym tioeteru chlorowcometylowoalkilowego o ogólnym wzorze 2 do polioksyetylenowanej alkiloaminy o ogólnym wzorze 3 wynoszącym od 1:6 do 6:1 w temperaturze 20°C — 160°C, korzystnie w obecności polarnego rozpuszczalnika. Jako rozpuszczalnik korzystnie jest stosować dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek, dwuchloroetan, czy eter 2,2'-dwuchlorodwuetylowy.

Zaletą sposobu według wynalazku w stosunku do metod otrzymywania znanych czwartorzędowych soli amoniowych jest to, że zdecydowanie wyższa reaktywność tioeterów chlorowcometylowoalkilowych od halogentków alkilowych pozwala w sposobie według wynalazku otrzymać czwartorzędowe sole amoniowe w stosunkowo krótkim czasie z ilościową wydajnością, w temperaturach umiarkowanych. Istnieje więc możliwość prowadzenia syntezy w prostej aparaturze.

Sposób według wynalazku zostanie poniżej objaśniony na podstawie przykładów wykonania.

Przykład I. Do kolby trójszyjnej o pojemności 1000 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę, termometr i mieszadło, wprowadzono 0,3 mola aminy stearynowej oksyetylenowanej zawierającej średnio dwie cząsteczki tlenu etylenu i 500 cm³ bezwodnego dwumetyloformamidu. Kolbę umieszczono w termostacie o temperaturze 80°C, a następnie wprowadzono 0,35 mola tioeteru chlorometylowo-n-dodecyłowego. Zawartość kolby mieszano intensywnie przez dwie godziny. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika pozostałość rozpuszczono w gorącej wodzie. Nad warstwą wodną znajdowała się nieznaczna warstwa organiczna będąca tioacetalem n-dodecyłowym, którą oddzielono. Wodę z warstwy wolnej usuwano przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano detergent w postaci substancji mazistej przypominającej mydło.

Własności bakteriobójcze roztworów wodnych otrzymanego detergentu badano w stosunku do ziarniaków, pałeczek, laseczek oraz grzybów.

Badaniom poddano następujące szczepy drobnoustrojów: w grupie ziarniaków *Staphylococcus albus* 614, *Staphylococcus aureus* 209P, *Streptococcus faecalis* 8040, *Streptococcus pyogenes* CR *Sarcina Lutea* ATCC 9341, *Gaffkya tetragena* PZH 2/49; w grupie pałeczek *Klebsiella pneumoniae* 138, *Escherichia coli* 503, *Pseudomonas aeruginosa* A52, *Serratia marcescens* 6/46, *Serratia marcescens* 76; w grupie laseczek *Bacillus subtilis* 32.

Drobnoustroje te hodowano na podłożu składającym się z suchego bulionu zwykłego w ilości 30 g i wody do 1000 cm³. (w przypadku *Streptococcus pyogenes* CR oraz *Klebsiella pneumoniae* 138 podłoże zawierało dodatek 2% wagowych glukozy). Ponadto badaniom poddano grzyby, a mianowicie *Candida albicans* 505 oraz *Rhodotorula glutinis* 29, które hodowano na pożywce Sabouroud składającej się z 10 g peptonu, 20 g glukozy i wody destylowanej do 1000 cm³.

Badania przeprowadzono metodą rozcieńczeń se-

ryjnych opisaną w dziele W. Woźniaka pt. „Mikrobiologiczne metody badania leków i materiałów biologicznych” PZWL Warszawa 1973, str. 132.

Po 48 godzinach inkubacji minimalne stężenie hamujące (Minimal Inhibitory Concentration — M.I.C.), określające skuteczność działania chlorku w stosunku do poszczególnych grup drobnoustrojów, przedstawiało się następująco: w stosunku do ziarniaków wartość średnia M.I.C. wynosiła 0,55, w stosunku do laseczek M.I.C. = 1,46, w stosunku do pałeczek M.I.C. = 62,11, a w stosunku do grzybów M.I.C. = 2,91.

Otrzymany detergent przy stężeniu 0,0125% obniżał napięcie powierzchniowe do 48,5 dyn/cm, a przy stężeniu 0,1% do 46,4 dyn/cm. Zdolność zwilżania wynosiła 1,4 g/cm² oznaczona dla standardowego krążka bawełnianego przy czasie tonięcia równym 100 sekund. Wysokość piany po 1 minucie wynosiła 1,2 cm (oznaczenie wykonane w aparacie Ross-Milesa w temperaturze pokojowej).

Otrzymany detergent może być użyty jako składnik aktywny środków dezynfekcyjno-myjących przeznaczonych do stosowania w gospodarstwie domowym, gospodarstwach hodowlanych itp.

Przykład II. Do kolby trójszyjnej o pojemności 1000 cm³ zaopatrzonej w mieszkadło mechaniczne wprowadzono 0,4 mola aminy olejowej oksyetylenowanej zawierającej średnio dwie cząsteczki tlenu etylenu. Kolbę umieszczono w łaźni termostatowanej w temperaturze 90°C, a następnie wprowadzono 0,42 mola tioeteru chlorometylowo-n-oktylowego. Zawartość kolby mieszano intensywnie przez dwie godziny. Powstałą substancję rozpuszczono w ciepłej wodzie. Otrzymane dwie warstwy rozdzielono. Z warstwy dolnej odpędzono wodę pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość stanowił detergent będący substancją niekryształiczną.

Własności bakteriobójcze roztworów wodnych otrzymanego detergentu przebadano według metody podanej w przykładzie I, na tej samej ilości szczepów drobnoustrojów. Po 48 godzinach inkubacji, działanie otrzymanego chlorku w stosunku do poszczególnych grup drobnoustrojów przedstawiało się następująco: ziarniaki — wartość średnia M.I.C. = 0,63, pałeczki M.I.C. = 63,29, laseczki — M.I.C. = 1,46, grzyby — M.I.C. = 1,92.

Przy stężeniu 0,0125% otrzymany detergent obniżał napięcie powierzchniowe wodnych roztworów do 52,7 dyn/cm, a przy krytycznym stężeniu mineralnym równym 0,075% do 37,5 dyn/cm. Zdolność zwilżania wynosiła 0,8 g/cm², a wysokość piany po 1 minucie osiągnęła 12 cm. Wskaźnik trwałości piany wynosił 60%.

Otrzymany detergent może być użyty jako składnik aktywny środków dezynfekcyjno-myjących przeznaczonych do stosowania w gospodarstwie domowym, gospodarstwach hodowlanych itp.

Przykład III. Do kolby trójszyjnej o pojemności 1000 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę, termometr i mieszkadło, wprowadzono 0,3 mola oksyetylenowanej aminy o nazwie handlowej „Rokamina S5” (produkcji Zakładów ROKITA w Brzegu), zawierającej średnio 5 cząsteczek etylenu i 500 cm³ bezwodnego dwumetyloformamidu. Kolbę umiesz-

czo w termostacie o temperaturze 90°C, a następnie wprowadzono 0,35 mola tioeteru chlorometylowo-n-dodecyłowego. Zawartość kolby mieszano intensywnie w ciągu dwóch godzin. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika pozostałość rozpuszczono w gorącej wodzie. Otrzymane dwie warstwy rozdzielono. Z warstwy dolnej odpędzono pod zmniejszonym ciśnieniem wodę. Pozostałość stanowił detergent będący substancją niekryształiczną. Jego właściwości bakteriobójcze badano analogicznie jak w przykładzie I.

Wartości minimalnego stężenia hamującego (M.I.C.) uzyskane po 24 i 48 godzinach inkubacji zestawiono w tabeli.

Tabela

Szczep drobnoustrojów	M.I.C. po 24 godz. inku- bacji	M.I.C. po 48 godz. inku- bacji
Staphylococcus albus 614	0,36	1,46
Staphylococcus aureus 209P	0,73	0,73
Streptococcus faecalis 8040	1,46	0,73
Streptococcus pyogenes CR	0,02	0,05
Sarcina Lutea ATCC 9341	0,02	0,09
Gaffkia tetragena PZH 2/49	0,36	93,75
Klebsiella pneumoniae 138	11,72	5,86
Escherichia coli 503	11,72	11,72
Pseudomonas aeruginosa A 52	187,50	375,00
Serratia marcescens 6/46	93,75	46,88
Serratia marcescens 76	0,05	1,46
Bacillus subtilis 32	0,73	1,46
Candida albicans 505	1,46	1,46
Rhodothorula glutinis 29	0,36	1,46

Otrzymany detergent może być użyty jako składnik aktywny środków dezynfekcyjno-myjących przeznaczonych do stosowania w gospodarstwie domowym, gospodarstwach hodowlanych itp.

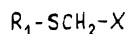
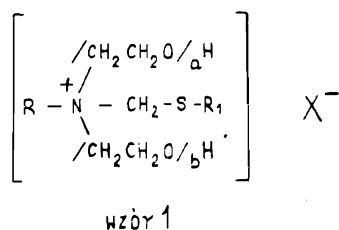
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek dezynfekcyjno-myjący zawierający czwartorzędową sól amoniową jako substancję czynną razem z ciekłym lub stałym nośnikiem i ewentualnie znanymi substancjami powierzchniowo czynnymi lub dezynfekcyjnymi, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera syntetyczny detergent stanowiący nową czwartorzędową sól amoniową o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową prostolancuchową lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą zawierającą 1—24 atomów węgla, R₁ — oznacza grupę alkilową prostolancuchową lub rozgałęzioną zawierającą 1—24 atomów węgla, przy czym R i R₁ są jednakowe lub różne, litery a oraz b — oznaczają liczbę całkowitą od 1—20, a X — oznacza atom chlorowca.

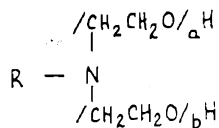
2. Sposób wytwarzania nowych syntetycznych detergentów stanowiących czwartorzędowe sole amoniowe o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową prostolancuchową lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą zawierającą 1—24

atomów węgla, R_1 — oznacza grupę alkilową prostolaniczową lub rozgałęzioną zawierającą 1—24 atomów węgla, przy czym R i R_1 są jednakowe lub różne, litery a oraz b — oznaczają liczbę całkowitą od 1 do 20, a X oznacza atom chlo-

rowcometylowoalkilowym o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chlorowca, przy czym stosunek molowy tioeteru chlorowcometylowoalkilowego o ogólnym wzorze 2 do polioksyetylenowanej alkiloaminy o ogólnym wzorze 3 wynosi od 1:6 do 6:1, a reakcję czwartorzędowania prowadzi się w temperaturze 20—160°C, korzystnie w obecności polarnego rozpuszczalnika.



WZÓR 2



WZÓR 3